

Claim of Japanese Patent Publication (Kokoku)
47(1972)-16816

Process of treatment of coating film comprising of
coating of a solution containing compounds capable to be
fine particles and compounds capable to be metal oxides on a
substrate and

irradiating said coated film to light in the presence of
humidity and

sintering the obtained film.

昭47-16816

⑩特許公報

④公告 昭和47年(1972)5月17日

発明の数 1

(全7頁)

1

⑨被覆膜の処理方法

⑪特 願 昭45-116620
⑫出 願 昭45(1970)12月24日
⑬発 明 者 古内重正
横浜市鶴見区北寺尾町1442
同 明吉一幸
大和市上草柳大東272の21
同 向山 鏡
横浜市西区浜松町6の4
⑭出 願 人 旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2の1の2
代 理 人 弁理士 山崎喜佐巳 外1名

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の照射処理時の基板温度が被覆膜の可視光反射率に与える影響の関係を示した図面であり、第2図は、本発明の照射処理時の雰囲気温度が被覆膜の可視光透過率及び可視光反射率に与える影響の関係を示した図面である。

発明の詳細な説明

本発明は基板上に形成された被覆膜の処理方法に関する。

硝子等の基板上に金属酸化物と該金属酸化物中にコロイド状に分散した貴金属微小粒子とから構成される被覆膜を形成することは、特公昭44-8011、特公昭44-4210に記載されている如く、広く知られている。かかる被覆膜は金属酸化物中にコロイド状に分散している貴金属微小粒子が熱線を反射する性質及び発色作用をする性質を有し、かつ耐磨耗性が高く、又化学的耐久性が高いため、例えば直射日光を制御する目的で、あるいは熱射反射性能を付与させる目的で、あるいは又装飾性を付与させる目的で、ガラス板上に上記した被覆膜を形成し、建造物の開口部の窓材料に使用したり、あるいは車輛、船舶、航空機等の開口部の窓材料として使用したり、あるいはその

2

他用途に使用される。

しかし、最近、種々の目的に応じて、上記した様な被覆膜の着色を部分的に除色させ、所望の模様を形成したり、マーキングしたり、あるいは、被覆膜の着色を徐々に褪色させたりするのに最適な方法の開発が要望されてきた。

従来において、被覆膜の着色が徐々に褪色した製品を得る場合には、例えばガラス等の基板上的着色被覆膜が被着される部分から着色被覆膜が被着されない部分に向つて厚さが次第に減少する様に、スプレーの際、スプレーされる液量を次第に減少させ、着色を徐々に褪色させる方法等が採用され、又被覆膜の着色を部分的に除色する場合には酸処理等の方法が採用された。しかしこれらの方法を適用する場合には次の様な難点を有する。即ち前者の場合には被覆膜の均一性、特に厚味が減少している領域での均一性に難点があり、又被覆膜に斑点や白濁が生じ透視を妨げ、製品の歩留りを下げ連続的に一定品質の製品を高収率で得ることができず、又、後者の場合には上記した様な金属酸化物中に貴金属の微粒子がコロイド状に分散した形態の被覆膜が化学的耐久性に優れているため除色が困難であつた。

本発明は、従来において前述した如き多くの難点を有し、特に最適な方法がなかつた金属酸化物と該金属酸化物中にコロイド状に分散した貴金属微小粒子とから構成される被覆膜の着色を最適に除去する方法、あるいは被覆膜の着色を徐々に褪色させるのに最適な方法を提供することを目的とする。

本発明者はかかる目的に鑑み、検討の結果、金属酸化物と該金属酸化物中にコロイド状に分散する貴金属微小粒子とから構成される被覆膜を形成するのに適する溶液を基板上に被覆後、ある所定の条件下で光を照射することにより発色作用のある貴金属微小粒子を抽出することができ、被覆膜の着色を除色するのに効果があることを見出し、

3

本発明として提案した。

即ち、本発明方法は、所定の割合に調合した被覆溶液を基板上に被覆する被覆工程、被覆された溶液を予備加熱する予備処理工程、湿度と温度とを組合わせた適宜の雰囲気下で光を照射する主処理工程、次いで光を照射した被覆膜を焼成する焼成工程とより構築される。

以下に本発明を更に具体的に説明する。

本発明方法を適用できる被覆膜は、硝子等の基板上に金属酸化物と該金属酸化物中にコロイド状に分散した微小貴金属粒子とから構成される形態の被覆膜であつて、かかる被覆膜形成溶液を塗布後焼成前に本発明の処理を適用するものである。基板としてはガラス等の透明体にかぎらず、耐熱性のあるものであればいかなるものであつても可能である。金属酸化物としては耐磨耗性、耐擦傷性、耐薬品性、貴金属微小粒子に対する親和性を有し、かつ貴金属微小粒子をコロイド状に分散させ、十分に補強する作用をするもの、例えばAl, Si, Sn, Zr, Nb, Ta, Ti, Cr, Mo, W, Fe, Co, Niの少くとも1種以上の酸化物が適当である。又、貴金属微小粒子としては、熱線を反射する性質を有し、かつ発色作用のある貴金属微小粒子、例えばAu, Pd, Pt, Ag, Cu、等の1種あるいはそれ以上を組み合わせたものが適当である。

上記した被覆膜は貴金属微小粒子により種々の色調を呈する。例えば、Auのコロイド状微粒子を含む金属酸化物からなる被覆膜は一般に青色乃至桃色の透過色調を有し、Pt又はPdのコロイド状微粒子を含む金属酸化物からなる被覆膜は灰色乃至黄灰色の透過色調を有し、又AuとPt又はAuとPdのコロイド状微粒子を含む金属酸化物からなる被覆膜の場合には、含有比率によつて、青灰色、中性灰色又は暖色系灰色を呈する。

被覆膜は通常500～700Åの膜厚に形成され、貴金属微小粒子は金属酸化物中に50～100Å程度の粒径をもつて均一にコロイド状に分散される。

被覆膜は、貴金属微小粒子となり得る貴金属化合物、及び金属酸化物となり得る金属化合物とを含む溶液を基板上に被覆され、乾燥又は焼成して得られる。

貴金属化合物としては貴金属の粒子をある条件下で遊離するようなもの、例えば塩化貴金属の酸、

4

無機および有機酸の貴金属塩、各種アルキル貴金属化合物あるいは貴金属の錯塩等が適当である。又、金属化合物としては、上記した様な金属酸化物を生成するもの、例えば、Al, Si, Sn, Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni等のハロゲン化合物、硝酸塩、アルコキシド、蟻酸塩、蔞酸塩、酢酸塩、等が適当である。

貴金属化合物、金属化合物はメタノール、エタノール、ブタノール等の有機溶媒や水素の溶媒に溶解され溶液として基板上に被覆される。更にこれら溶液に液安定剤、色調整剤、硬度増進剤、褪色抑制剤、界面活性剤等を添加すると更に良好な被膜が得られる。溶液の調合割合は膜の均一性、分光性能、再現性、硬度、耐候性、液の安定性ならびに本発明の処理効果が充分発揮される様に充分に考慮して決定される。

例えばAuの微粒子がTiO₂中にコロイド状に分散した被覆を形成する場合には、Auの微粒子を遊離させる化合物の濃度は0.1モル濃度以下が最適である。

この様に目的に応じて所定割合に調合された溶液が得られたならば、被覆工程へ移される。

被覆工程は次に示す如き方法により行なわれる。

即ち、上記した様に調合された溶液を浸漬法、スプレー法、あるいは本出願人が先に出願した特願昭43-59529号に示される様に適当な材質の被覆用ロールと基板面との間に溶液をメニスカス状に保持しつつ、基板面の所要領域を走査させて均一な被覆膜を形成させる方法等により、基板上の所要領域に均一に被覆し、溶液の被覆膜を形成する。最適な被覆膜の厚さは300～1000Åである。

基板上に溶液の被覆膜を形成したならば、予備処理工程へ移される。予備処理工程は主処理工程が最適に行なえる様にするため行なうものであり、被覆された溶液の被膜中の溶媒を揮発させ、基板上に溶液の溶質を固定させるためと被覆膜に白濁等の欠点が生じないようにするため、比較的低温で加熱処理するものである。処理温度及び処理時間は、連続量産処理可能な範囲、即ち処理温度は0～130℃処理時間は10秒～1分間が適当であるが更に単時間ならば、250℃程度までの高温により処理することも可能である。但し、あまり高温で予備処理すると溶液の被膜が焼成され、

5

金属化合物は金属酸化物へ、貴金属化合物は貴金属微粒子になり、貴金属微粒子が金属酸化物へ分散した被覆膜が完成され、下記する主処理工程による貴金属微粒子の抽出が困難となるので、溶液の被覆膜が焼成されない温度以下にて処理する必要がある。

被覆膜を予備処理したならば主処理工程へ移される。

本発明の特徴とするところは主処理工程であり、特に主処理工程の雰囲気条件にある。

即ち、主処理工程は、以下に示す様な湿度及び温度を組合せた条件下で光を照射することよりなる。

雰囲気の湿度及び温度は、被覆膜中の貴金属粒子の抽出が最適に進行する様に被覆膜の状態を制御するために所定の範囲内において保持される。湿度は相対湿度で表わして10～100%の範囲、特に30～100%の範囲が最適である。又湿度は次に述べる照射雰囲気の温度とも密接な関係を有し、湿度と温度の組合せにより照射雰囲気の最適条件が決定される。

照射雰囲気の温度は、基板の表面温度で表わして0～100℃の範囲が適当である。

上記した湿度及び温度の条件は金属化合物の加水分解を制御し、貴金属微粒子が金属化合物の被覆膜中に分散定着するのを抑制し、又、貴金属微粒子が膜厚よりも大な粒径になるまで凝集成長するのに最適な条件を与える作用をする。

照射光源としては、3200mμ以下の波長を持つ比較的高エネルギーの光が短時間で照射効果をあげることができるので適当であり、特に紫外線が最適である。

しかし、長時間を厭わなければ可視光線によっても照射効果が期待できる。具体的には、照射エネルギーのほとんどすべてが180～340mμの紫外領域に存在し、かつ253.7mμのエネルギー密度の大な照射光源、低圧水銀灯が最適である。その他、高圧、超高圧水銀灯、キセノン灯も光源として有効である。

部分的に被覆膜の着色を除色する場合照射の際に溶液の被覆された基板の所要部分が除色あるいは褪色される様に、それら部分のみ照射光が到達する様に残りの部分は遮光板等で覆う必要がある。例えば所望の除色模様の形成される部分に相

6

当する孔を有するスクリーン、網目又は孔を有する板、あるいは除色模様に対応する映像を有する透明板、例えば写真板やフィルムの様な遮光板を通して未焼成あるいは半焼成の被覆膜に対して光を照射する。照射光は基板に対し平行に、照射するのが望ましいがどの様な状態においても、光があたる状態であれば良い。

上記した主処理工程の湿度、温度、光、照射光量、照射時間等の照射条件は照射結果に対して次の様な傾向をもたらし、本発明者の実験結果より明らかとなつた。即ち、一般的には次の様な傾向がある。湿度に関しては湿度を高くすると貴金属微粒子の成長速度が促進され、貴金属微粒子の粒径が被覆膜の膜厚より大となり、貴金属微粒子の抽出を容易にし、湿度を低くすると貴金属微粒子の成長速度は比較的小となり、貴金属微粒子の粒径が小となり、被覆膜の膜厚によつては、抽出が困難となる傾向があり、又、温度については、温度があまり高いと湿気の作用を阻害し、貴金属粒子の抽出に不適当となる。又、高湿度になるほど温度を上記した範囲内で上げた方が良好な結果が得られる。

以上のところから明らかな様に本発明においては、光の照射時の基板の表面温度と照射光量の一定条件において、照射雰囲気の湿度を変えることによつて、膜構造を変えることも可能であるし、貴金属の微粒子の抽出量も調節することができる。又、照射雰囲気の湿度を一定にし、基板の表面温度あるいは照射光量を変えることにより貴金属粒子の抽出量を調節することも勿論可能である。

次に本発明において、貴金属粒子が抽出され褪色する反応を貴金属微粒子がAuで金属酸化物がTiO₂で基板がガラスである場合について説明する。

コロイド状に分散する微小なAu粒子を含むTiO₂からなる被覆膜は、例えばHAuCl₄H₂OとTi(C₄H₉O)₄をアルコール類の溶媒に溶解し、更に種々の添加物を加えた溶液をガラス表面に800～1000Å程度の膜厚に被覆され、乾燥され、焼成されて形成される。

ガラス表面上に被覆された溶液の被覆膜は、Ti(C₄H₉O)₄の中にHAuCl₄がコロイド状に分散した状態をとる。この様な被覆膜は従来においては焼成されることによりHAuCl₄から

Au が遊離し、50~100Å° 程度の微粒子に成長し、一方 $Ti(C_4H_9O)_4$ は加水分解され焼成されることにより、 TiO_2 の被膜中に Au の微粒子がコロイド状分散した形態をとる。しかし本発明においては、ガラス基板上に溶液を被覆し、予備処理した後、光を照射すると、 $HAuCl_4$ から Au が遊離し、Au 微粒子が凝集し成長し、被覆された溶液の 800~1000Å° 程度の膜厚よりも大な粒径を持つ粒子にまで成長し、かかる粒子は水洗あるいは手拭等により容易に被覆膜から除去される様になる。本発明方法において、従来法に較べて Au の微粒子が巨大に成長する理由は、照射雰囲気湿度と温度を適当に選択した条件下で光を照射することにより Au の成長速度を促進させるものと推定される。この際湿度を選択することにより $Ti(C_4H_9O)_4$ が加水分解されるのを制御し、Au の微粒子の成長を妨げない様にし、又温度を所定範囲に選択することにより湿気の被覆膜への作用を促進させるとともに $Ti(C_4H_9O)_4$ の被覆膜中での流動性を良好にする作用をすると推定される。

光の照射による Au 粒子の抽出作用を TiO_2 中に Au の微粒子がコロイド状に分散した形態の場合について説明したが、他の貴金属粒子、他の金属酸化物の場合にも同様な作用をすると推定される。

次に本発明の実施例を示す。

実施例 1

充分洗浄され乾燥されたガラス板(寸法: $3 \times 150 \times 100$ (mm)) の片方表面の上半分に下記の如く調合された溶液を室温にて 800Å° の厚さに均一に被覆した。

液の調合割合

テトラ・ブチルチタネート	: $Ti(OC_4H_9)_4$	100g
塩化金水和水物	: $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$	25g
エタノール		420ml
n ブタノール		840 "
塩 酸		5 "
硝 酸		20 "

次いで被覆された液の被覆膜を表面温度約 50℃ にて約 2 分間、予備処理乾燥した。次いでガラス板面上の約 10cm 上方から被覆膜の形成されている領域と被覆膜の形成されていない領域に渡り、

金属製スクリーンを通して紫外線を照射した。金属製スクリーンはその上端附近に径 0.5mm の孔が 1cm 当り 20ヶ設けられ、下端附近には 1cm 当り 400ヶ設けられ、その密度は下方に向つて漸増されるものが使用された。

紫外線の照射源は 80W 低圧水銀灯を使用し、照射時間は 1 分とした。又紫外線照射時の温度はガラス板の表面温度が約 60℃ に加熱される温度に湿度は相対湿度 100% に維持した。なお紫外線の照射に当つて、ガラス板の上端から 10cm までの着色被覆膜形成領域は全に遮断した。次いで被覆膜を約 600℃ の温度にて焼成し、水洗、乾燥し、膜厚 600Å° の被覆膜を得た。

この様にして得られたガラス板はその上端約 10cm の領域には青色の被覆膜が焼付けられ、その領域の可視光透過率は 41.54% (700Å° において) 可視光反射率は 30.06% (700Å° において) 太陽エネルギー透過率は 48.75% (700Å° において)、太陽エネルギー反射率は 29.31% (700Å° において) であり、この領域から下方に続くほかし領域には約 0.5mm 程度の褪色部分のスポットが、その密度を下方に向けて漸増しつつ分布され、次第にその間で連続的に可視光透過率が増加する。又着色被覆領域では良好な熱線反射性能を示し、可視光線に対しても充分な防眩効果を発揮するとともに被覆膜全領域に渡つて充分な機械的強度及び化学的耐久性を示した。

実施例 2

充分洗浄され、乾燥されたガラス板(寸法: $3 \times 150 \times 100$ (mm)) の片方表面に下記の如く調合された溶液を室温にて約 800Å° の厚さに均一に被覆した。

液の調合割合

$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$	10g
$Ti(C_4H_9O)_4$	10cc
$RhCl_3$	2g
$BiCl_3$	2 "
C_2H_5OH	300cc
n- C_4H_9OH	600 "

次いで被覆された溶液の被覆膜を空気中で基板の表面温度が約 25℃ になるように 2 分間予備処理乾燥した。

次いでガラス板表面上に所望の模様が形成され

る様に模様形成部分が照射光に露出されるように構成された遮光板を被覆膜に近接して平行に配置し、ガラス板表面上約10cm上方から80W低圧水銀灯にて1分間紫外線を上記被覆膜へ照射した。紫外線照射の際、ガラス板の表面温度を約25℃に保持し、照射雰囲気の相対湿度を約60%に保持した。次いで被覆膜を約600℃の温度にて焼成し、水洗乾燥し、約600Åの膜厚の被覆膜を得た。

この様にして得られたガラス板は、遮光板により遮蔽された部分に青色の色調の被覆膜が焼付けられ、その領域の可視光透過率は41.48% (600Åにおいて)、可視光反射率は26.60% (600Åにおいて) 太陽エネルギー透過率は50.37 (600Åにおいて)、太陽エネルギー反射率は30.9% (600Åにおいて) を示し、ガラス板の紫外線が照射された部分は除色された無色の被覆膜が焼付けられ、その領域の可視光透過率は61.11%、太陽エネルギー透過率は65.03%、可視光反射率は30.95%、太陽エネルギー反射率は27.99%を示した。ガラス基板上に形成された被覆膜はいずれも十分な機械的強度及び化学的耐久性を示した。

実施例 3

充分洗浄され、乾燥されたガラス板(寸法3×150×100(mm))の片方表面に下記の如く調合された溶液を室温にて、被覆用ロールとガラス板面との間に溶液をメニスカス状に保持しつつガラス板面上を走査させて均一な被覆膜を形成させる方法により、被覆し、厚さ約800Åの均一な被覆膜を形成した。

液の調合割合

HAuCl ₄ · 4H ₂ O	17.5 g
Ti(C ₄ H ₉ O) ₄	70 ml
Si(OC ₂ H ₅) ₄	1.8 "
PdCl ₂	0.6 g
CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	10 ml
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ OH	20 "
conc HNO ₃	14 "
conc HCl	3.4 "
CH ₃ OH	300
n-C ₃ H ₇ OH	600 "

次いで被覆された溶液の被覆膜を加熱温度をいろいろかえて予備加熱処理を行なった。

次いでガラス板表面上約10cm上方から80W低圧水銀灯にて2分間紫外線を被覆膜に照射した。紫外線照射の際、照射雰囲気湿度を約95%に保持し、ガラス板表面温度を25~160℃の範囲内において種々に変化させて各種被覆膜を得た。次いで被覆膜を約600℃の温度にて3分間焼成し、水洗し、乾燥し、膜厚約600Åの被覆膜を得た。

この様にして得られた各種被覆膜の形成されたガラス板の可視光線吸収率と可視光線反射率の紫外線照射時のガラス板表面温度に対する関係を第1図に示した。

実施例 4

充分洗浄され、乾燥された多数のガラス板(寸法: 3×150×100(mm))の片方表面に実施例3と同様の溶液及び同様の被覆方法を使用し、厚さ約800Åの均一な被覆膜を形成した。

次いで被覆された溶液の被覆膜を加熱温度約100℃にて予備加熱処理した。次いでガラス板表面上約10cm上方から80W低圧水銀灯にて、2分間紫外線を被覆膜に照射した。紫外線照射の際、ガラス板表面温度を60±4℃に、照射処理雰囲気温度を26±1℃に保持して照射処理雰囲気湿度0~100%の範囲内において種々に変化させ、各種被覆膜の形成されたガラス板を得た。次いで被覆膜を約600℃の温度にて3分間焼成し、水洗し、乾燥し、膜厚約600Åの各種被覆膜を得た。

この様にして得られた各種被覆膜の形成されたガラス板の可視光線吸収率と、可視光線反射率の紫外線照射時の湿度に対する関係を第2図に示した。

第1表、第2表からも明らかな如く、光の照射時の雰囲気湿度が被覆膜の処理状態に重大な影響を与え、特に照射処理時の湿度が高温度、温度が約40~70℃の場合において、貴金属粒子の抽出が最適に行なわれ、除色効果が高いことが判明される。

以上に説明した様に本発明は基板上に被覆された金属酸化物と該金属酸化物中にコロイド状に分散した貴金属粒子とから構成される被覆膜の着色を部分的に除色したり、徐々に褪色させばし模様を形成する時に最適に利用することができ、しかも基板に対し、連続的に適用可能であるので、

11

工業上極めて有用である。

特許請求の範囲

1 貴金属の微粒子となり得る化合物、及び金属
酸化物となり得る化合物を含む溶液を基板上に被

12

覆し、形成された被覆膜を焼成するに先行して、
該被覆膜を湿気の存在下にて、光を照射すること
を特徴とする被覆膜の処理方法。

